

METHOD FOR PRODUCING MALEIMIDE, RESIN COMPOSITION USING THE SAME AND CURED PRODUCT THEREOF

BEST AVAILABLE COPY

Publication number: JP2001348375

Publication date: 2001-12-18

Inventor: MATSUO YUICHIRO; MORI SATORU; OZAKI TORU;
KOYANAGI TAKAO; YOKOSHIMA MINORU

Applicant: NIPPON KAYAKU KK

Classification:

- international: C07D403/14; C07D207/452; C08F222/40; C09D4/00;
C09D4/02; C09D5/00; C09J4/00; C09J4/02; C09D4/00;
C09D4/02; C09D5/00; C09J4/00; C09J4/02;
C07D403/00; C07D207/00; C08F222/00; C09D4/00;
C09D4/02; C09D5/00; C09J4/00; C09J4/02; C09D4/00;
C09D4/02; C09D5/00; C09J4/00; C09J4/02; (IPC1-7);
C09D4/00; C09D4/02; C09D5/00; C09J4/00; C09J4/02;
C07D207/452; C07D403/14; C08F222/40

- european:

Application number: JP20000170952 20000607

Priority number(s): JP20000170952 20000607

Report a data error here

Abstract of JP2001348375

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a maleimide compound and provide a resin composition cured in practical amount of light irradiation without using a photopolymerization initiator. SOLUTION: This production method of a maleimide compound which is one or more kinds of compounds selected from a group comprising maleic anhydride, an aliphatic isocyanate compound, an isocyanate compound having fat structure and an isocyanurate group-containing isocyanate compound and this resin composition produced from the maleimide compound, a compound having (meth)acryloyl group, an N-vinyl compound and a compound having vinyl ether group are provided in this invention.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-348375
(P2001-348375A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 7 D 207/452		C 0 7 D 207/452	4 C 0 6 3
403/14		403/14	4 C 0 6 9
C 0 8 F 222/40		C 0 8 F 222/40	4 J 0 3 8
// C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	4 J 0 4 0
4/02		4/02	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-170952(P2000-170952)	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成12年6月7日(2000. 6. 7)	(72) 発明者	松尾 雄一郎 埼玉県大宮市北袋町2-336
		(72) 発明者	森 哲 東京都北区志茂3-33-5プラザ赤羽203
		(72) 発明者	尾崎 徹 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田3-8
		(72) 発明者	小柳 敬夫 東京都板橋区赤塚3-31-9
		(72) 発明者	横島 実 茨城県取手市井野台4-6-32
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 マレイミド化合物の製造方法、これを用いた樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 マレイミド化合物の製造方法及び光重合開始剤を使用せず、実用的な光照射量で硬化する樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 無水マレイン酸と脂肪族系イソシアネート化合物、脂肪構造を有するイソシアネート化合物及びイソシアヌレート基含有イソシアネート化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物であるマレイミド化合物の製造方法、及び本マレイミド化合物と(メタ)アクリロイル基を有する化合物、N-ビニル化合物及びビニルエーテル基を有する化合物から製造する樹脂組成物の提供。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無水マレイン酸(a)とイソシアネート化合物(b)を脱炭酸してなるマレイミド化合物(A)の製造方法。

【請求項2】イソシアネート化合物(b)が脂肪族系イソシアネート化合物(b-1)、脂環構造を有するイソシアネート化合物(b-2)及びイソシアヌレート基含有イソシアネート化合物(b-3)からなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項1に記載のマレイミド化合物(A)の製造方法。

【請求項3】イソシアネート化合物(b)が脂肪族系イソシアネート化合物(b-1)、脂環構造を有するイソシアネート化合物(b-2)及びイソシアヌレート基含有イソシアネート化合物(b-3)からなる群から選ばれる1種以上の化合物と水酸基含有化合物(c)の反応物である末端イソシアネート基含有化合物(b-6)である請求項1項に記載のマレイミド化合物(A)の製造方法。

【請求項4】請求項1ないし3のいずれか1項に記載のマレイミド化合物(A)と(A)成分以外の不飽和基含有化合物(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項5】不飽和基含有化合物(B)が(メタ)アクリロイル基を有する化合物、N-ビニル化合物及びビニルエーテル基を有する化合物からなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項4項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】請求項4または5のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種コーティング材、表面処理剤、成形材料、レジスト材、接着剤、粘着剤、バインダー等に有用なマレイミド化合物の製造方法、それを用いた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関し、さらに詳しくは、光重合開始剤の存在なしでも紫外線による硬化性に優れたマレイミド化合物(A)の製造方法、これを用いた樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】特開平6-298817号公報には、マレイミド化合物を電子受容体として用い、電子供与体と組み合わせ形成される電荷移動錯体を経由する光重合方法が開示されている。また、マレイミド誘導体が光重合するは、「ポリマー・レターズ(polymer Letters)」第6巻第883~888頁(1968年)に報告されている。その後、特開昭61-250064号公報、特開昭62-64813号公報及び特開昭62-79243号公報等には、マレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物が開示されている。しかしながら、これらの公知文献には、アルキルマ

レイミド、アリールマレイミドが用いられており、これらの化合物は、光開始剤的機能が弱く、実質的には光重合開始剤を併用する必要があった。更に、「ポリメリック マテリアルズ サイエンス アンドエンジニアリング(polymer Materials Science and Engineering)」第72巻第470~472頁(1995年)には電子受容体としてマレイミド誘導体、電子供与体としてビニルエーテルを利用する方法が報告されている。光開始剤の存在なしで重合反応性を示すものとして、1,4-ビス(ビニルオキシメチル)シクロヘキサンとシクロヘキシルマレイミドとの組み合わせからなる光重合性組成物、あるいは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとヒドロキシアルキルマレイミドとの組み合わせから成る光重合性組成物が記載されている。しかし、これらの組成物は、反応が進行するものの、硬化塗膜を形成しない、という問題点を有していた。一方、「ポリマー プレプリント(polymer Preprints)」第37巻第2号第348~349頁(1996年)には、1,6-ヘキサジオールジアクリレートやポリエチレングリコール400ジアクリレートの重合開始剤としてN,N'-4,9-ジオキサ-1,1,2-ビスマレイミドドデカン等のマレイミドが開示されている。しかし、これらのマレイミドは、固体である場合やアクリレートへの溶解性が悪いという問題点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】併用する不飽和基含有化合物への溶解性に優れ、光重合開始剤を使用しなくても実用的な光照射量で硬化し、硬化物の臭気が少なく、黄変しない活性エネルギー線硬化性の樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明の製造方法により得られるマレイミド化合物を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明は、(1)無水マレイン酸(a)とイソシアネート化合物(b)を脱炭酸してなるマレイミド化合物(A)の製造方法、(2)イソシアネート化合物(b)が脂肪族系イソシアネート化合物(b-1)、脂環構造を有するイソシアネート化合物(b-2)及びイソシアヌレート基含有イソシアネート化合物(b-3)からなる群から選ばれる1種以上の化合物である(1)項に記載のマレイミド化合物(A)の製造方法、(3)イソシアネート化合物(b)が脂肪族系イソシアネート化合物(b-1)、脂環構造を有するイソシアネート化合物(b-2)及びイソシアヌレート基含有イソシアネート化合物(b-3)からなる群から選ばれる1種以上の化合物と水酸基含有化合物(c)の反応物

(b-4)である(1)項に記載のマレイミド化合物(A)の製造方法、(4)(1)ないし(3)のいずれか1項に記載のマレイミド化合物(A)と(A)成分以外の不飽和基含有化合物(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物、(5)不飽和基含有化合物(B)が(メタ)アクリロイル基を有する化合物、N-ビニル化合物及びビニルエーテル基を有する化合物である(4)項に記載の樹脂組成物、(6)(4)または(5)のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物、に関する。

【0006】本発明では、無水マレイン酸(a)とイソシアネート化合物(b)を脱炭酸反応させることによりマレイミド化合物(A)を製造することができる。無水マレイン酸(a)は、市販されている品質の物を使用することができる。

【0007】イソシアネート化合物(b)の具体例としては、例えば、2-イソシアネートエチル-2, 6-ジイソシアネートカプロエート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット変性物(例、旭化成(株)製、ジュラネート22A、ジュラネート24A等)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系イソシアネート化合物(b-1)、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネートメチル、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン等の脂環構造を有するイソシアネート化合物(b-2)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性物(例、旭化成(株)製、デュラネートTPA等)、イソホロンジイソシアネートの三量体(ダイセル・ヒュルツ(株)製、VESTANAT T1890)等のイソシアヌレート基含有イソシアネート化合物(b-3)及びトリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)、カルボジイミド変性MDI(例、日本ポリウレタン(株)製、ミリオネートMTL-C)等のベンゼン環含有イソシアネート化合物(b-4)等の有機ポリイソシアネート、

【0008】2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(b-5)及び前記、有機ポリイソシアネートと水酸基含有化合物(c)の反応物である末端イソシアネート基含有化合物(b-6)等を挙げることができる。

【0009】末端イソシアネート基含有化合物(b-6)の具体例としては、前記、有機ポリイソシアネートとメタノール、エタノール、イソプロパノール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチル

エーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート等の分子中に1ケの水酸基を有する化合物(c-1)の反応物や

【0010】前記、有機ポリイソシアネートとエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ビスフェノールAポリプロポキシジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールプロパンポリエトキシレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシレート、グリセリンポリプロポキシレート、ポリテトラメチレングリコール、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール及びビスフェノールAエポキシ樹脂やビスフェノールFエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート等の分子中に2ケ及び2ケ以上の水酸基を有する化合物(c-2)の反応物等を挙げることができる。

【0011】好ましいイソシアネート化合物(b)の具体例としては、例えば、前記の脂肪族系イソシアネート化合物(b-1)、脂環構造を有するイソシアネート化合物(b-2)、イソシアヌレート基含有イソシアネート化合物(b-3)、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(b-5)及び前記、(b-1)、(b-2)及び(b-3)から成る群から選ばれる1種以上の有機ポリイソシアネートと前記、水酸基含有化合物(c)の反応物である末端イソシアネート基含有化合物(b-6)等を挙げることができる。

【0012】本発明によれば、マレイミド化合物は以下のようにして製造することができる。前記、イソシアネート化合物(b)中のイソシアネート基1当量に対して、無水マレイン酸(a)の無水物基約1当量反応させるのが好ましい。別法として、前記、有機ポリイソシアネート中のイソシアネート基1当量に対して、無水マレイン酸(a)の無水物基約0.2~0.9当量を反応させ、末端イソシアネート基含有マレイミド化合物を得る。次いで、この末端イソシアネート基含有マレイミド化合物のイソシアネート基1当量と前記、水酸基含有化合物(c)の水酸基約1当量を反応させることにより得ることができる。

【0013】両反応における反応温度は、80~130℃で反応させるのが好ましく、特に好ましくは90~110℃であり、反応時間は2~30時間が好ましい。反

応時、反応を促進させるために、トリエチルアミン、ドブチルアミン、N, N-ジメチルアミノフェノール、ジメチルベンジルアミン等の第三級アミンを触媒として使用するのが好ましい。第三級アミンの使用量は、無水マレイン酸に対して1~10モル%を使用するのが好ましい。反応時、重合を防止するために、重合防止剤として、2, 4, 6-tert-ブチルフェノール、p-メトキシフェノール、メチルヒドロキノン、フェノチアジン等を使用するのが好ましい。更に、反応時、反応溶剤として、非反応性の有機溶剤を使用することができる。そのような有機溶剤としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサン、1, 2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル（又は、ジエチル、ジプロピル、ジブチルエーテル）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（又は、ジエチル、ジプロピル、ジブチルエーテル）等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサノン等の炭化水素類；N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等の含窒素系極性溶媒類等を挙げることができる。

【0014】本発明では、(A)成分以外の不飽和基含有化合物(B)を使用する。不飽和基含有化合物(B)の具体例としては、例えば(メタ)アクリロイル基を有する化合物(B-1)、N-ビニル基を有する化合物(B-2)、ビニルエーテル基を有する化合物(B-3)、前記のマレイミド化合物以外のマレイミド誘導体(B-4)、スチレン誘導体(B-5)、不飽和ポリエステル(B-6)等が挙げられる。

【0015】(メタ)アクリロイル基を有する化合物(B-1)の具体例としては、(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1-1)、ウレタン(メタ)アクリレート(B-1-2)、エポキシ(メタ)アクリレート(B-1-3)、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(B-1-4)、アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(B-1-5)、芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-1-6)、脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-1-7)等を挙げることができる。

【0016】更に、具体的には、(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(B-1-1)としては、例えば、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキ

サイド変性フタル酸(メタ)アクリレート、無水コハク酸の2-ヒドロエチル(メタ)アクリレートの反応物であるハーフェステル如き単官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類；ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレートジ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに1モル以上の ϵ -カプロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート、

【0017】ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン又はジペンタエリスリトール1モルに1モル以上の ϵ -カプロラクトンの環状ラクトン化合物を付加したポリ(メタ)アクリレート等の多価アルコールの(ポリ)エステルポリ(メタ)アクリレート；

【0018】(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサノール、4-ジメタノール、トリメチロールプロパン等のポリオール成分とマレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の多塩基酸又はその無水物との反応物であるポリエステルポリ(メタ)アクリレート；前記ポリオール成分と多塩基酸と ϵ -カプロラクトン又は δ -バレロラクトンからなる環状ラクトン変性ポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート等の(ポリ)エステルポリ(メタ)アクリレート類等が挙げられる。

【0019】ウレタン(メタ)アクリレート(B-1-2)の具体例としては、例えば、ポリオール(B-1-2-1)と有機イソシアネート(B-1-2-2)と水酸基含有(メタ)アクリレート(B-1-2-3)との反応によって得られる。

【0020】ポリオール(B-1-2-1)としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール等の(ポリ)アルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンの多価アルコール類のエチレンオキサイド変性物、プロピレンオキサイド変性物、ブチレンオキサイド変性物、 ϵ -カプロラクトン変性物等；ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコール等の炭化水素ポリオール類；アジピン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール等のポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリ

オール類；テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール等のポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；アクリルポリオール類等を挙げることができる。

【0021】有機イソシアネート（B-1-2-2）としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；ジイソシアネート類の1種類以上のビュレット体又は、上記ジイソシアネート類を3量化したイソシアヌレート体等のポリイソシアネート等を挙げることができる。

【0022】水酸基含有（メタ）アクリレート（B-1-2-3）としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0023】エポキシ（メタ）アクリレート（B-1-3）としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェニルジグリシジルエーテル、2, 2', 6, 6'-テトラメチルジフェニルジグリシジルエーテル、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂等の芳香族エポキシ樹脂；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族多価アルコールの（ポリ）グリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキサイド変性物の（ポリ）グリシジルエーテル；エポキシ化ポリブタジエン等の脂肪族エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂類と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる。

【0024】（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート

（B-1-4）としては、例えば、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、2-メトキシ（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシ（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の単官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート類；

【0025】ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；

【0026】ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとアルキレンオキサイド（例、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）付加物のポリ（メタ）アクリレート；

【0027】ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート等の多官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート類等を挙げることができる。

【0028】アルキル（メタ）アクリレート又はアルキレン（メタ）アクリレート（B-1-5）としては、例えば、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート等の単官能（メタ）アクリレート類；

【0029】エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類；

【0030】2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート類；トリプロモフェニル（メタ）アクリレート、トリプロモフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、テトラプロモビスフェノールA

ポリエトキシレートジ(メタ)アクリレート等の臭素原子を持つ(メタ)アクリレート;

【0031】芳香環を有する(メタ)アクリレート(B-1-6)としては、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート類;ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

【0032】脂環構造を有する(メタ)アクリレート(B-1-7)としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の脂環構造を有する単官能(メタ)アクリレート類;水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF等の水添ビスフェノール類のジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート等の環状構造を有する多官能(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

【0033】前記した(メタ)アクリロイル基を有する化合物(B-1)の他に、例えば、(メタ)アクリル酸ポリマーとグリシジル(メタ)アクリレートとの反応物又はグリシジル(メタ)アクリレートポリマーと(メタ)アクリル酸との反応物等のポリ(メタ)アクリル(メタ)アクリレート;ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリレート;トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアネート等のイソシアヌル(メタ)アクリレート;ポリシロキサン骨格を有する(メタ)アクリレート;ポリブタジエン(メタ)アクリレート;メラミン(メタ)アクリレート;アクリロイルモルホリン、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類等も使用可能である。(メタ)アクリロイル化合物の中でも、一分子中に1~6個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0034】N-ビニル基を有する化合物(B-2)の具体例としては、例えば、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等を挙げることができる。

【0035】ビニルエーテル基を有する化合物(B-3)の具体例としては、例えば、他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル(B-3-1)、他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル(B-3-2)、ビニルエーテル基がアルキレン基を結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基及び芳香族基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基と、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合からなる群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテル等が挙げられる。

【0036】アルキルビニルエーテル(B-3-1)の具体例としては、例えば、メチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル等を挙げることができる。

【0037】シクロアルキルビニルエーテル(B-3-2)としては、例えば、シクロヘキシルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルジメタノールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、等が挙げられる。

【0038】エーテル結合を有する化合物(B-3-3)としては、例えば、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ジテトラメチレングリコールモノビニルエーテル、ジテトラメチレングリコールジビニルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

【0039】ウレタン結合を有する化合物(B-3-4)は、一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテル(I)と一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物(II)のウレタン化反応によって得ることができる。

【0040】(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテル(I)としては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサ-1,4-ジメタノールモノビニルエーテル等を挙げることができる。

【0041】一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物(II)としては、例えば、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、等の芳香族イソシアネート類;イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジ

ンジイソシアネート等の脂肪族、脂環族のイソシアネート類等が挙げられる。

【0042】また、これらイソシアネート類の一種類以上の二量体、又は、三量体等のポリイソシアネートも使用可能であり、更に上記イソシアネート類のうち一分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものと各種アルコール類とのウレタン化反応によって得られるアダクト体も使用することができる。

【0043】このアダクト体で使用する各種アルコール類としては、一分子中に少なくとも1個の水酸基を持つものが使用できる。そのようなアルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ビスフェノールAポリエトキシレートジオール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。

【0044】エステル結合を有する化合物(B-3-5)は、一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテル(III)と一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物(IV)のエステル化反応によって得ることができる。

【0045】一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテル(III)としては、前記のウレタン結合を有する化合物の(I)成分として前述したようなものが挙げられる。

【0046】一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物(IV)としては、公知のカルボン酸及びその酸無水物を用いることができる。このような化合物としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、テトラヒドロフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ダイマー酸、アジピン酸、セバチン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、又はこれらの酸無水物等を挙げることができる。

【0047】前記のマレイミド化合物以外のマレイミド誘導体(B-4)としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等の単官能性マレイミド類；N, N'-メチレンビスマレイミド、N, N'-トリメチレンビスマレイミド、N, N'-ドデカメチレンビスマレイミド、N, N'-(4,4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、1,4-ジマレイミドシクロヘキサン、イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)、N, N'-P-フェニレンビスマレイミド等のビスマレイミド類等を挙げることができる。

【0048】スチレン誘導体(B-5)としては、例えば、スチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0049】不飽和ポリエステル(B-6)としては、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレート等のマレイン酸エステル類；ジメチルフマレート、ジエチルフマレート等のフマル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸等の多価アルコールとのエステル化反応物が挙げられる。

【0050】特に好ましい不飽和基含有化合物(B)としては、(メタ)アクリロイル基を有する化合物(B-1)、N-ビニル基を有する化合物(B-2)及びビニルエーテル基を有する化合物(B-3)等を挙げることができる。

【0051】本発明の樹脂組成物を構成する(A)及び(B)成分の使用割合には特に制限がないが、(B)成分100重量部に対して、(A)成分を5~200重量部を用いるのが好ましく、特に20~100重量部が好ましい。

【0052】本発明の樹脂組成物は、光重合開始剤不存在下に、波長180~500nmの紫外線又は可視光線を照射することによって重合させることができる。波長180~500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハイドランプ、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー等が挙げられる。

【0053】本発明の樹脂組成物は、光重合開始剤の不存在下に、紫外線又は可視光線により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、公知慣用の光重合開始剤を添加して硬化させることもできる。光重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ-(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン等のアセトフェノン系；2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系；メチルフェニルグリオキシエステル等の自己開裂型の光重合開始剤類；

【0054】ベンゾフェノン、O-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン系；4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2

ーエチルアンスラキノン、カンファーキノン等の水素引き抜き型の光重合開始剤類等を挙げることができる。

【0055】光重合開始剤を使用する場合の配合量は、樹脂組成物の0.01～10.00重量%の範囲が好ましい。

【0056】また、本発明の樹脂組成物は、光重合開始剤の不存在下に紫外線又は可視光線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、光増感剤を併用することができる。

【0057】そのような光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸メチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等のアミン類が挙げられる。

【0058】光増感剤を使用する場合の配合量は、樹脂組成物中0.01～10.00重量%の範囲が好ましい。

【0059】更に、本発明の樹脂組成物は、用途に応じて、各種添加剤である非反応性化合物、無機充填剤、有機充填剤、カップリング剤、粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤等や着色剤である顔料、染料等を使用することができる。

【0060】本発明の樹脂組成物は、(A)、(B)及び、必要に応じて、前記の光重合開始剤、光増感剤、各種添加剤及び着色剤等の成分を混合、溶解、混練等により調製することができる。

【0061】本発明の樹脂組成物は、アルミニウム、鉄、銅等の金属、塩化ビニル、アクリル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等のプラスチック、ガラス等のセラミック、木材、紙、印刷紙、繊維などの各種インキ、コーティング剤、表面処理剤、バインダー、プラスチック材料、成形材料、積層板、接着剤、粘着剤などの用途に有用である。

【0062】本発明の樹脂組成物は、光重合の際に、光
計算値； C55.94%、H4.46%、N9.79%
分析値； C55.20%、H4.98%、N9.05%
であった。

【0068】合成実施例2. ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性物(旭化成工業(株)製、デュラネート TPA)504g、無水マレイン酸300g、トルエン400g、2,6-tert-ブチル-P-クレゾール0.6g及びトリブチルアミン1

重合開始剤を併用することなく硬化塗膜などを形成できる。

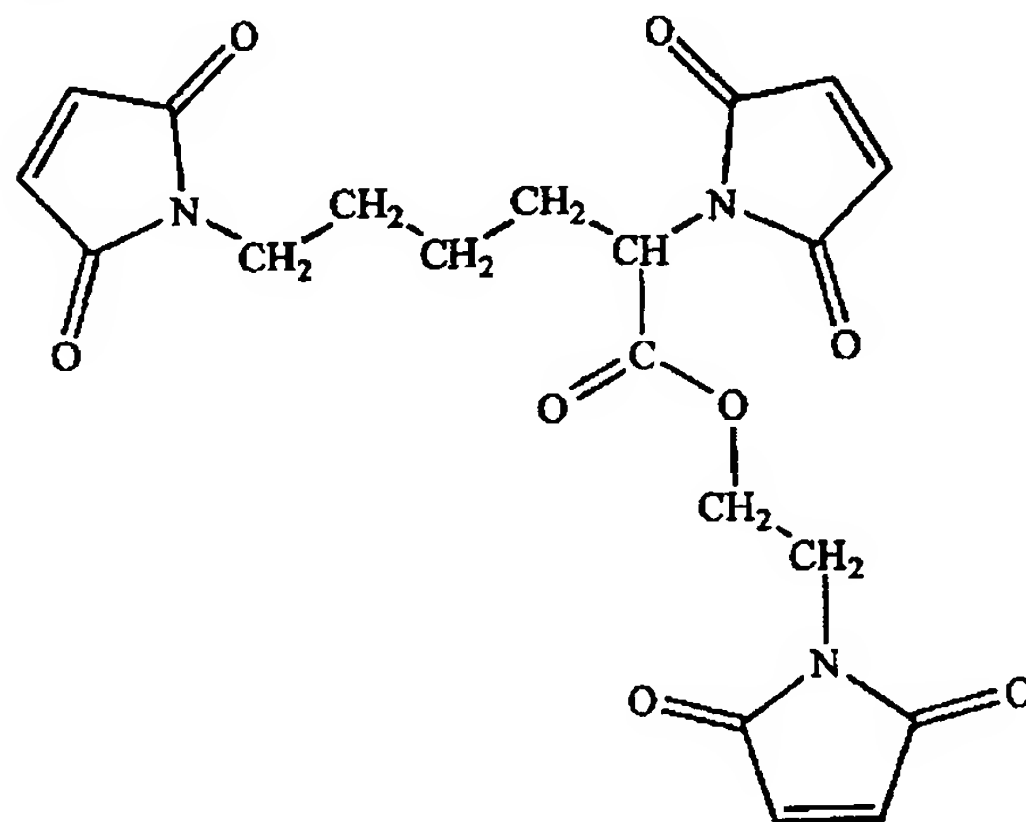
【0063】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0064】合成実施例1. 2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートカプロエート266g、無水マレイン酸300g、トルエン300g、2,6-tert-ブチル-P-クレゾール0.4g及びトリブチルアミン10.7gを仕込み、90℃で攪拌しながら脱炭酸反応を行ない、約25時間、反応を継続し、反応混合物中のイソシアネート基の残存量が0.3%以下になったところで反応を終了した。反応混合物をトルエン1000gに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム200mリットルで2回、飽和食塩水200mリットルで2回洗浄した。トルエン層を濃縮して式で表されるマレイミド化合物(A-1)の淡黄色の液体410gを得た。

【0065】

【化1】



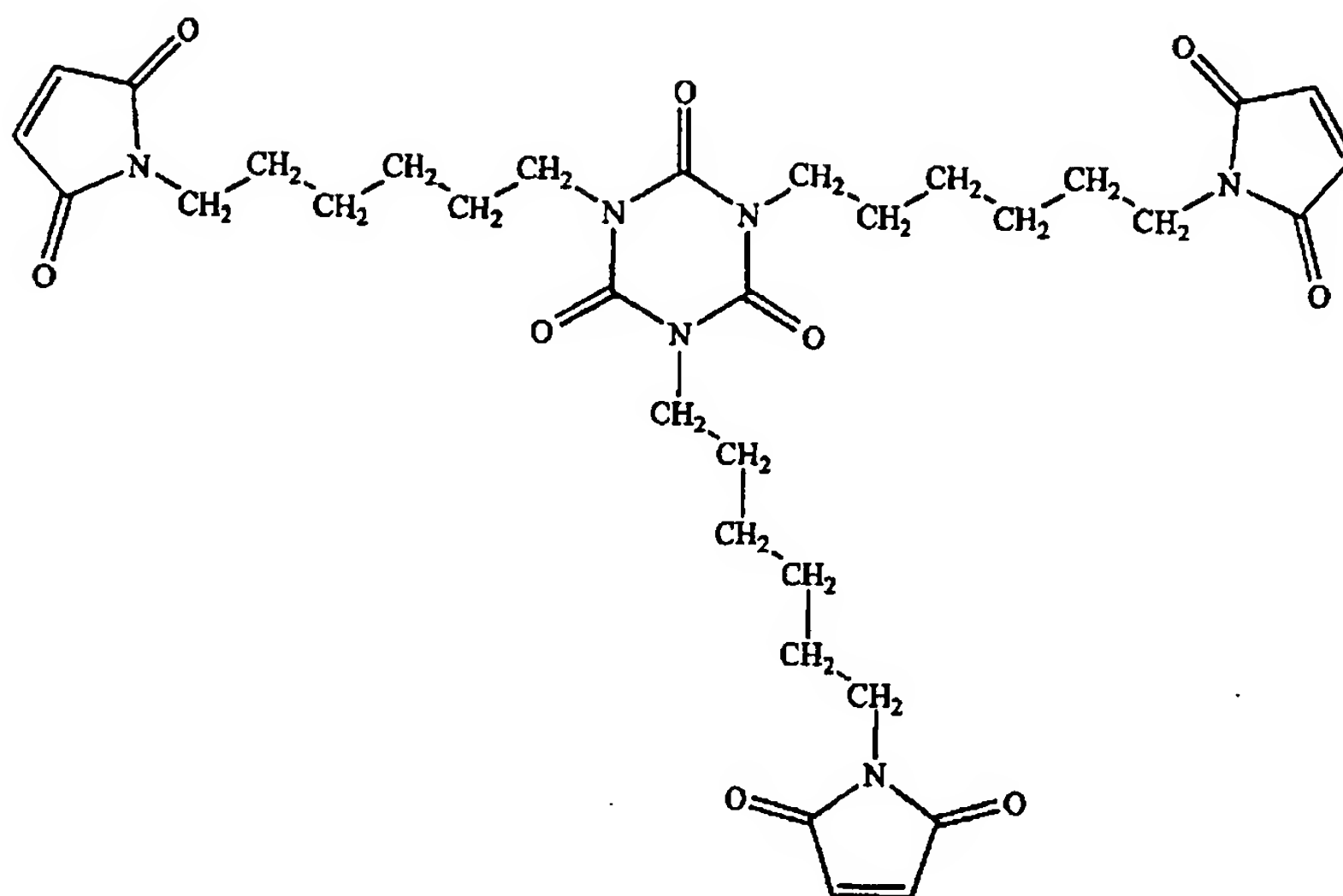
【0066】生成物の(C=O)及び(C=C)の赤外吸収スペクトルは、1701cm⁻¹、1733cm⁻¹(C=O)、830cm⁻¹、696cm⁻¹(C=C)であった。

【0067】元素分析は、

0.7gを仕込み、合成実施例1と同様に反応及び処理を行ない式で表されるマレイミド化合物(A-2)の淡黄色の液体626gを得た。

【0069】

【化2】



【0070】生成物の(C=O)及び(C=C)の赤外吸収スペクトルは、 1703 cm^{-1} 、 1736 cm^{-1} (C=O)、 829 cm^{-1} 、 697 cm^{-1} (C=C)

計算値； C59.45%、H6.35%、N12.60%

分析値； C59.98%、H6.85%、N11.95%

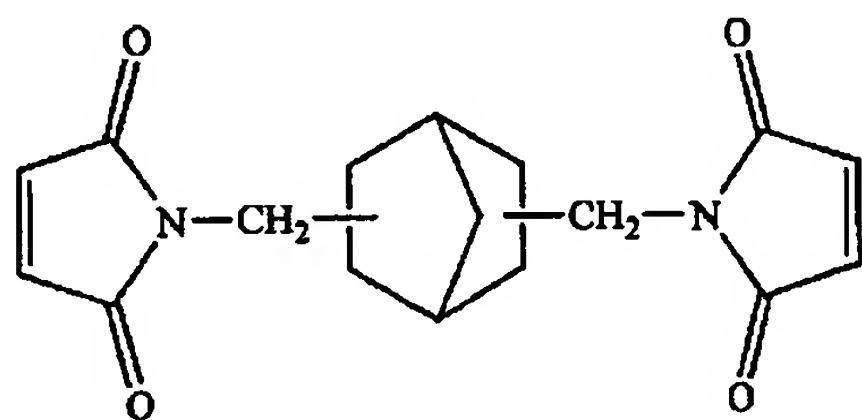
であった。

【0072】合成例実施例3

ノルボルナジイソシアネートメチル206.2g、無水マレイン酸200g、トルエン300g、2,6-tert-ブチル-P-クレゾール0.4g及びトリブチルアミン7.1gを仕込み、合成実施例1と同様にして反応及び処理を行ない式で表されるマレイミド化合物(A-3)の淡黄色の液体302gを得た。

【0073】

【化3】



計算値は； C64.96%、H5.77%、N8.91%

分析値は； C65.53%、H5.98%、N8.05%

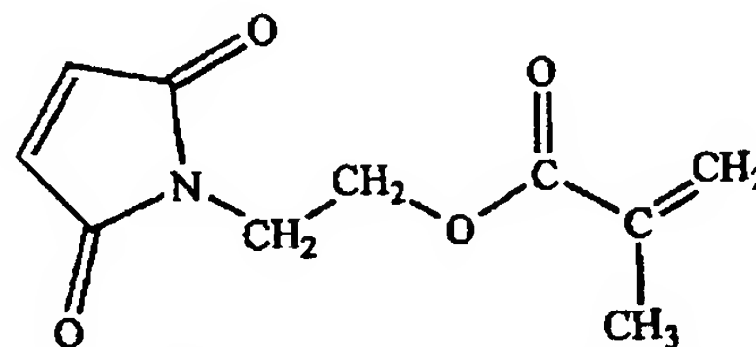
であった。

【0076】合成実施例4

2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート153g、無水マレイン酸100g、トルエン200g、2,6-tert-ブチル-P-クレゾール0.2g及びトリブチルアミン3.6gを仕込み、合成実施例1と同様にして反応及び処理を行ない式で表されるマレイミド化合物(A-4)の淡黄色の液体199gを得た。

【0077】

【化4】



【0078】生成物の(C=O)及び(C=C)の赤外吸収スペクトルは、 1709 cm^{-1} 、 1738 cm^{-1} (C=O)、 831 cm^{-1} 、 696 cm^{-1} (C=C)であった。

【0079】元素分析は、

計算値： C 57.41%、 H 5.30%、 N 6.69%

分析値： C 58.25%、 H 5.84%、 N 6.06%

であった。

【0080】応用実施例5～8、比較例1～4

表1の配合組成にしたがって樹脂組成物を調製し、下記の評価方法に従って、紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率と鉛筆硬度を評価し、その結果を表1にまとめて示した。

【0081】評価方法：

(1) 紫外線硬化性：ガラス板上に、調製した樹脂組成物を硬化後の膜厚が約50 μ mになるように塗布した後、80W/cm高圧水銀ランプを用いて、ランプ高さ8cm、コンベアスピード10m/分の条件で紫外線を

照射し、塗膜表面をタックフリーにするために必要な照射回数により、評価した。

(2) ゲル分率：上記の硬化条件でランプ下を3回通して塗膜を作製した。ガラス板から剥離した硬化塗膜(重量：W1)を、メチルエチルケトン中で5時間、還流した後、100℃で乾燥後に秤量(重量：W2)し、ゲル分率(%) = 100 × W2 / W1 を求めた。

(3) 表面硬度：上記のゲル分率の評価と同じ方法で塗膜を作製し、JIS K-5400に基づき、鉛筆硬度を測定した。

【0082】

表1

	応用実施例			
	5	6	7	8
合成実施例1で得たマレイミド化合物(A-1)	30			
合成実施例2で得たマレイミド化合物(A-2)		30		
合成実施例3で得たマレイミド化合物(A-3)			40	
合成実施例4で得たマレイミド化合物(A-4)				40
KAYARAD DPHA*1	40			
KAYARAD R-115*2		40		
シクロヘキサン-1,4-ジメタノール				
ジビニルエーテル			60	60
KAYARAD PEG400DA*3	30	30		
N-ヘキシルマレイミド				
N-tert-ブチルマレイミド				
紫外線硬化性(回)	2	1	3	3
ゲル分率 (%)	98.0	97.5	85.2	83.1
鉛筆硬度	3H	2H	1B	2B
	比較例			
	1	2	3	4
合成実施例1で得たマレイミド化合物(A-1)				
合成実施例2で得たマレイミド化合物(A-2)				
合成実施例3で得たマレイミド化合物(A-3)				
合成実施例4で得たマレイミド化合物(A-4)				
KAYARAD DPHA*1	40			
KAYARAD R-115*2		40		
シクロヘキサン-1,4-ジメタノール				
ジビニルエーテル			60	60
KAYARAD PEG400DA*3	30	30		
N-ヘキシルマレイミド	30			40
N-tert-ブチルマレイミド		30	40	
紫外線硬化性(回)	8	7	10回で	10回
で			未硬化	未硬化
化				

ゲル分率 (%)
鉛筆硬度

10.0 11.5 ○ ○
4 B> 4 B> - -

【0083】注)

* 1 KAYARAD DPHA : 日本化薬 (株) 製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物。

* 2 KAYARAD R-115 : 日本化薬 (株) 製、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルのジアクリル酸エステル。

* 3 KAYARAD PEG400DA : 日本化薬 (株) 製、ポリエチレングリコール 400 ジアクリレー

ト。

【0084】表 1 の評価結果から、本発明の樹脂組成は、硬化性に優れ、高いゲル分率の塗膜を形成するのは明らかである。

【0085】

【発明の効果】本発明の特定の製造方法により得られるマレイミド化合物を用いた樹脂組成物は、光重合開始剤の不存在下であっても通常の光照射量で硬化し、高いゲル分率の塗膜を形成することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーム (参考)

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

C 0 9 J 4/00

C 0 9 J 4/00

4/02

4/02

F ターム (参考) 4C063 AA05 BB03 CC43 DD04 EE05

4C069 AD08

4J038 DD181 DD182 FA011 FA012

FA041 FA061 FA062 FA111

FA112 FA181 FA182 FA251

FA252 FA261 FA262 FA271

FA272 FA281 FA282 NA03

NA27

4J040 ED111 ED112 FA011 FA012

FA041 FA042 FA061 FA062

FA131 FA132 FA191 FA192

FA261 FA262 FA271 FA272

FA281 FA282 FA291 FA292

JB08 LA07 LA11

4J100 AE03Q AE04Q AE09Q AE64Q

AE70Q AL03Q AL04Q AL08Q

AL09Q AL10Q AL63Q AL66Q

AM45Q AM54P AM55P AM59P

AQ08Q BA03Q BA08Q BA15P

BA21Q BA29Q BA38Q BB01Q

BC01Q BC04Q BC08P BC08Q

BC43Q BC45Q BC73P CA04

FA17 JA01 JA03 JA05 JA38